

УДК 541.128.13:546. 172.5

С.М. Орлик, д-р хім. наук  
Т.М. Бойчук**ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ(I)  
НА ЦЕОЛІТНИХ ТА ЦИРКОНІОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України  
e-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

*У результаті тестування ряду каталізаторів на основі металовмісних цеолітів різних структурних типів (Y, M, пентасил), Me/цеоліту, діоксиду цирконію Me/ZrO<sub>2</sub> та бінарного носія (цеоліт + ZrO<sub>2</sub>, Me = Ce, Co, Fe, Cr) в реакції прямого розкладу оксиду азоту (I) показано, що найбільш активні Fe-вмісні цеолітні системи характеризуються наявністю на поверхні сильних кислотних центрів, активність Co-вмісних цирконіооксидних каталізаторів залежить від кількості введеного кобальту. У присутності відновника – легких алканів (C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>) або монооксиду вуглецю температури перетворення оксиду азоту (I) на Fe-вмісних цеолітних каталізаторах знижуються на 70–150<sup>0</sup>C. У надлишку кисню високі конверсії N<sub>2</sub>O (90 – 94%) досягаються при більш низьких на 50 – 150<sup>0</sup>C температурах під час використання вуглеводнів, причому активність каталізаторів корелює з наявністю на їх поверхні сильних кислотних B-центрів.*

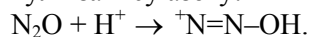
**Вступ**

Оксид азоту (I) бере участь в атмосферних процесах, що призводять до руйнування озонового шару і викликають утворення парникового ефекту. Особлива увага до процесів перетворення N<sub>2</sub>O останнім часом обумовлена тим, що швидкість його виділення в атмосферу за останнє десятиріччя виросла в 3–4 рази більше, ніж метану [1]. Оксид азоту (I) відноситься до сильних парникових газів, оскільки він більш ніж у 3·10<sup>2</sup> разів сильніше утримує тепло в атмосфері, ніж діоксид вуглецю [2]. Широкий діапазон температур (250–500 °C) викидних нітрозних газів, які містять NO і N<sub>2</sub>O [3; 4], обумовлює необхідність розробки каталізаторів як для прямого розкладу N<sub>2</sub>O, так і для відновлення оксиду азоту (I) різними відновниками (Co, вуглеводні), яке перебігає при більш низьких температурах.

У праці [4] наведено дані з гетерогенно-каталітичного розкладу N<sub>2</sub>O з використанням каталізаторів на основі оксидів перехідних металів, складних цеолітних композицій, модифікованих металами або їх катіонами, гідротальцитів. Серед найбільш активних, у т. ч. в присутності кисню, відзначаються Fe- і Co-вмісні каталізатори. Незважаючи на те, що дослідження розкладу оксиду азоту (I) виконано на різноманітних каталітичних системах, дотепер відсутні активні і стабільні системи, придатні для практичного застосування (високі об'ємні швидкості, присутність кисню і води у викидах), тому пошук нових каталізаторів залишається актуальним.

У праці [6] запропонована абсолютна шкала основності, відповідно до якої спорідненість до протона закису азоту (137,8 ккал/моль) зіставляється зі спорідненістю метану (130,2 ккал/моль) і CO (141,9 ккал/моль).

Тому характер активації N<sub>2</sub>O може залежати від кислотних властивостей поверхні каталізатора. Так, B-центри цеолітів здатні протонувати молекули закису азоту:



Крім того, вуглеводні-відновники також можуть активуватися на кислотних центрах поверхні каталізаторів [7].

Належна увага приділяється вивченню процесів перетворення N<sub>2</sub>O на оксидних каталізаторах, оскільки останні більш придатні для роботи в гідротермальних умовах. Діоксид цирконію і його модифіковані форми широко використовуються як каталізатори й ефективні носії багатьох гетерогенно-каталітичних реакцій. Крім того, ZrO<sub>2</sub>, доповнений оксидами перехідних металів, характеризується широким спектром кислотних властивостей [8].

У даній роботі наведені результати тестування ряду Fe-вмісних цеолітних каталізаторів різних структурних типів (Y, M, пентасил), які характеризуються наявністю поверхневих кислотних центрів, діоксиду цирконію, модифікованого оксидами перехідних металів (Co, Ce, Cr, Fe) у реакціях розкладу закису азоту, відновлення легкими вуглеводнями і монооксидом вуглецю.

**Експериментальна частина**

Каталітичну активність зразків характеризували ступенем перетворення N<sub>2</sub>O до азоту, який визначали в проточній установці з безградієнтним кварцевим реактором при атмосферному тиску в інтервалі температур 180–600 °C. Вміст стандартної реакційної суміші становить: при дослідженні процесу розкладу 1 % N<sub>2</sub>O у гелії, для процесу відновлення 0,5% N<sub>2</sub>O; 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (2:1), 5% O<sub>2</sub> або 0,5% N<sub>2</sub>O; 0,5% CO(5% O<sub>2</sub>).

Зразок каталізатора (2 см<sup>3</sup>, розмір зерен 1–3 мм) при швидкості потоку 100 мл/хв прогрівали перед каталізом в потоці гелію при температурі 550 °С 1 год.

Аналіз реагентів і продуктів реакції проводили хроматографічно на молекулярних ситах NaX (N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>) і полісорбі (N<sub>2</sub>O і CO<sub>2</sub>) з автоматичною обробкою результатів аналізу ПК.

Дослідження кислотних властивостей поверхні каталізаторів методом термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА) проводили за методикою [9].

Для з'ясування природи кислотних центрів поверхні окремі зразки каталізаторів досліджено методом інфрачервоної спектроскопії з використанням піридину як молекулярного зонду.

Приготування зразків каталізаторів на основі ZrO<sub>2</sub> і бінарного носія (цеоліт + ZrO<sub>2</sub>) описано в праці [10]. Fe-вмісні цеоліти (водневі й катіон-декатіоновані форми) різних структурних типів отримано за методикою [11].

Нанесені цеолітні каталізатори містять масову частку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 % (у перерахунку на метал).

### Прямий розклад оксиду азоту (I)

Серед цеолітних каталізаторів найактивнішим у реакції розкладу закису азоту виявився іонообмінний каталізатор FeЦВК.

50 %-ний ступінь перетворення N<sub>2</sub>O на ньому досягається вже при температурі 385 °С. З підвищенням температури до 470–500 °С конверсія N<sub>2</sub>O досягає 88–90%.

Практично однакову активність виявили каталізатори, які містять 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесені на водневі форми морденіту і висококремнеземного цеоліту типу ZSM-5 (H-ЦВН).

50%-на конверсія N<sub>2</sub>O спостерігається при температурі 470 °С, а при 550 °С конверсія досягає 94–96%. Надлишок кисню в реакційній суміші гальмує розклад закису азоту на зразку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-М. Fe-вмісні катіон-декатіоновані форми цеолітів, які містять іон цирконілу, виявляють близьку активність стосовно розкладу N<sub>2</sub>O.

50%-на конверсія закису азоту досягається при температурі 500 °С і збільшується до 85–90% у разі підвищення температури до 550 °С. На цих каталізаторах не спостерігається вплив надлишкової кількості кисню, тоді як найменш активний каталізатор цієї групи Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[(ZrO)<sup>2+</sup>-H-Y] чутливий до надлишкової кількості кисню.

Зразок, що містить масову частку родію 0,5 %, (0,5 % Rh/[(ZrO)<sup>2+</sup>-H-ЦВН]) більш активний порівняно з Fe-вмісними каталізаторами. 50%-на конверсія N<sub>2</sub>O спостерігається при температурі 375 °С, досягаючи 96–98% з підвищенням температури до 500–550 °С.

При цьому надлишковий кисень не впливає на швидкість реакції розкладу N<sub>2</sub>O.

У таблиці наведено дані по активності каталізаторів у реакції розкладу оксиду азоту (I) (максимальна конверсія N<sub>2</sub>O, температура досягнення) і концентрації кислотних центрів поверхні зразків за даними ТПДА.

### Активність каталізаторів у реакції розкладу N<sub>2</sub>O і кислотність поверхні за даними ТПДА

Каталізатор	X <sub>max</sub> N <sub>2</sub> O, % (T, °C)	Кислотність, ммоль NH <sub>3</sub> /г (T <sub>max</sub> , °C)
5%CoO/ZrO <sub>2</sub>	93 (500) *	K=0,098 (K <sub>1</sub> =0,061(210), K <sub>2</sub> =0,037(510))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-М	94 (550) *	K=1 (K <sub>1</sub> =0,69(225), K <sub>2</sub> =0,31(590))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-ЦВН	96 (550)	K=0,4 (K <sub>1</sub> =0,2(220), K <sub>2</sub> =0,2(445))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO) <sup>2+</sup> -H-ЦВН]	90 (550)	K=0,41 (K <sub>1</sub> =0,23(230), K <sub>2</sub> =0,18(450))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[ZrO <sub>2</sub> +H-ЦВН]	94 (582)	K=0,35 (K <sub>1</sub> =0,21(220), K <sub>2</sub> =0,142(470))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO) <sup>2+</sup> -H-Y]	15 (550) *	K=0,39(220)

\* Каталізатор чутливий до надлишкової кількості кисню.

Аналізуючи зв'язок кислотних властивостей поверхні Fe-вмісних каталізаторів на різних носіях з їх активністю в розкладі N<sub>2</sub>O, можна говорити про те, що більш активні зразки мають на поверхні більш сильні кислотні центри (температура десорбції NH<sub>3</sub> яких вище 400 °С).

Серед цирконійоксидних каталізаторів Со-вмісні зразки найбільш активні, хоча сам діоксид цирконію виявляє досить високу активність: X<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 87% при температурі 600 °С.

Каталізатори, що містять як активну фазу оксиди Fe і Се, значно поступаються їм в активності.

У присутності Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> у досліджуваному температурному інтервалі (до 550 °С) розкладу N<sub>2</sub>O не спостерігається. Промотування Се-вмісного зразку на основі діоксиду цирконію родієм значно збільшує його активність щодо прямого розкладу закису азоту.

Активність Со-вмісних каталізаторів залежить від вмісту кобальту. Залежність температури досягнення визначеної конверсії закису азоту від кількості нанесеного СоО має екстремальний характер з максимумом, що відповідає масовій частці оксиду кобальту 5 %.

Відомо, що утворення високодисперсних іонів кобальту  $\text{Co}^{2+}$  на носії ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) забезпечує високу активність і селективність каталізаторів за рахунок зменшення ймовірності утворення великих часток у каталізаторах з низьким масовим вмістом металу (масова частка 2–5 %) [12–14]. Надлишкова кількість кисню по-різному впливає на розклад  $\text{N}_2\text{O}$  на каталізаторах на основі  $\text{ZrO}_2$ : практично не впливає на чистоту носії і нанесених у кількості 10% оксидах  $\text{Ce}$ ,  $\text{Fe}$  і  $\text{Co}$ , тоді як на найбільш активних  $\text{Co}$ -вмісних зразках спостерігається слабке гальмування реакції розкладу під впливом кисню. Причому величина гальмування більша при відносно низьких температурах (400 °C). Ці результати узгоджуються з механізмом гетерогенно-каталітичного розкладу  $\text{N}_2\text{O}$ , який включає десорбцію поверхневого кисню, що утворився в результаті дисоціації  $\text{N}_2\text{O}$  [5; 15]. Додавання в реакційну суміш кисню збільшує його поверхневу концентрацію і гальмує розклад  $\text{N}_2\text{O}$  в результаті блокування активних центрів. Підвищення температури сприяє десорбції кисню і зменшує його вплив на реакцію. Метали платинової групи характеризуються низькою енергією зв'язку метал–кисень [15], тому кисень швидко десорбується з їх поверхні. Цим можна пояснити відсутність впливу кисню на розклад  $\text{N}_2\text{O}$  на зразках, промотованих  $\text{Rh}$  (0,5 %  $\text{Rh} / [(\text{ZrO})^{2+}\text{-H-ЦВН}]$  та 0,5 %  $\text{Rh-CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ).

#### **Відновлення оксиду азоту (I) $\text{C}_3\text{-C}_4$ вуглеводнями та $\text{CO}$**

Для зниження температури елімінування  $\text{N}_2\text{O}$  в реакційну суміш додавали відновник – пропан-бутанову суміш або  $\text{CO}$ . Серед цирконійоксидних каталізаторів зразок, що містить 5% оксиду кобальту, виявив високу активність: 95%-на конверсія  $\text{N}_2\text{O}$  досягається при 400 °C, у реакції відновлення останнього  $\text{C}_3\text{-C}_4$  вуглеводнями; 94%-на конверсія  $\text{N}_2\text{O}$  досягається при температурі 490 °C при взаємодії його з монооксидом вуглецю. В окислювальній атмосфері, тобто в умовах селективного каталітичного відновлення (СКВ)  $\text{N}_2\text{O}$  вуглеводнями конверсія закису азоту становить 82% при температурі 490 °C, а у випадку СКВ за допомогою  $\text{CO}$ -90% при температурі 520 °C. При відновленні  $\text{N}_2\text{O}$  пропан-бутановою сумішшю у відсутності кисню  $\text{Fe}$ -вмісні каталізатори на основі пентасилів і бінарного носія ( $\text{ZrO}_2 + \text{H-ЦВН}$ ) виявляють досить високу близьку активність: 91–94%-на конверсія оксиду азоту (I) досягається при температурах 400–450 °C. На зразку на основі цеоліту Y 91%-ний ступінь перетворення  $\text{N}_2\text{O}$  досягається при температурі 490 °C.

В умовах селективного відновлення температури досягнення високих конверсій  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\geq 90\%$ ) зсуваються в більш високотемпературну область на 50–80 °C. Лише каталізатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H-ЦВН}$  зберігає однакову активність як у відсутності, так і в присутності кисню при відновленні  $\text{N}_2\text{O}$   $\text{C}_3\text{-C}_4$  вуглеводнями:  $\text{N}_2\text{O}$  на 92–93% відновлюється до  $\text{N}_2$  при температурі 400 °C.

Зразок на основі цеоліту Y у СКВ  $\text{N}_2\text{O}$  виявив більш низьку активність – при температурі 550 °C досягається 57%-на конверсія  $\text{N}_2\text{O}$ .

Відновлення оксиду азоту (I) монооксидом вуглецю перебігає на вивчених  $\text{Fe}$ -вмісних каталізаторах при температурах, близьких до температур відновлення пропан-бутановою сумішшю. На зразках  $\text{FeЦВК}$  (іонообмінний) і нанесених на носії, які містять  $\text{H-ЦВН}$ , температури досягнення високих конверсій  $\text{N}_2\text{O}$  (92–96%) вище на 30–50 °C порівняно з відновленням  $\text{C}_3\text{-C}_4$  вуглеводнями.

В окиснювальній атмосфері ( $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} + \text{O}_2$ ) відновлення закису азоту відбувається при більш високих температурах на  $\sim 100$  °C і вище на 50–150 °C порівняно з СКВ  $\text{C}_3\text{-C}_4$  вуглеводнями (див. рисунок).

Причиною різної каталітичної активності  $\text{Fe}$ -вмісних цеолітів різних структурних типів у реакціях відновлення  $\text{N}_2\text{O}$   $\text{C}_3\text{-C}_4$  вуглеводнями і  $\text{CO}$  є, ймовірно, різні умови активації реагентів на активних центрах каталізаторів.

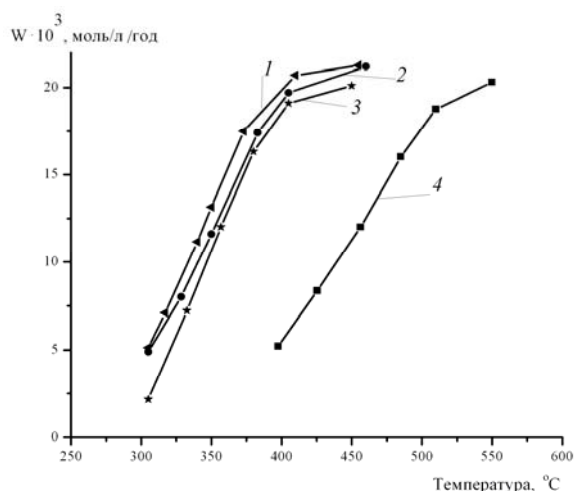
Характер активації закису азоту залежить від кислотних властивостей поверхні каталізаторів. Ряд авторів пов'язує активність цеолітів, зокрема пентасилів, у реакціях перетворення закису азоту з наявністю  $\alpha$ -центрів, які містять атоми заліза. Саме на цих центрах здійснюється розклад  $\text{N}_2\text{O}$  при температурах до 300 °C з утворенням специфічної форми поверхневого кисню, що характеризується високою реакційною здатністю [16].

Активацію алканів також пов'язують з наявністю на поверхні каталізатора атомарного кисню і кислотно-основних центрів [7].

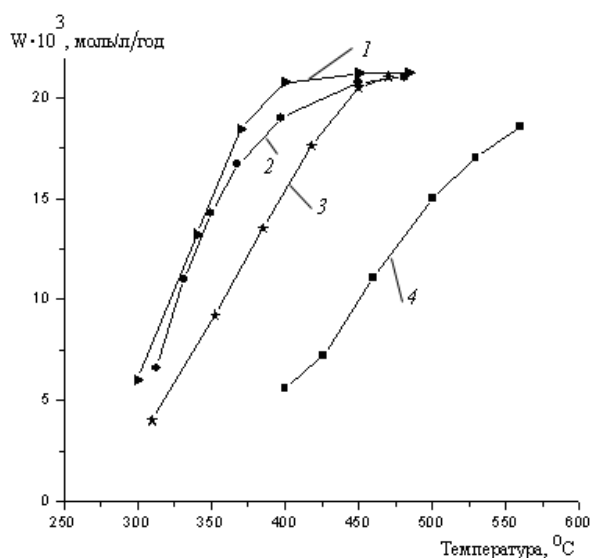
У праці [17] показано, що алкани адсорбуються на  $\text{H}$ -формах цеолітів за рахунок утворення слабких водневих зв'язків з  $\text{B}$ -кислотними центрами.

Зниження температури перетворення  $\text{N}_2\text{O}$  при додаванні відновника – легких алканів або  $\text{CO}$ , на 70–150 °C може відбуватись за рахунок видалення кисню, який утворився шляхом асоціативної адсорбції закису азоту на каталізаторі [4].

Аналіз результатів дослідження зразків методом інфрачервоної спектроскопії свідчить про наявність на поверхні цеолітних каталізаторів як протонних кислотних центрів Бренстеда, так і центрів Льюїса [18–20].



а



б

Температурні залежності швидкості перетворення  $N_2O$  до азоту на каталізаторах FeЦВК (а),  $Fe_2O_3/[ZrO]^{2+}$ -H-ЦВН (б) у реакційних сумішах:  
 1 – 0,5%  $N_2O$ , 0,2%  $C_3H_8 - C_4H_{10}$  (2:1);  
 2 – 0,5%  $N_2O$ , 0,2%  $C_3H_8 - C_4H_{10}$  (2:1), 5%  $O_2$ ;  
 3 – 0,5%  $N_2O$ , 0,5%  $CO$ ;  
 4 – 0,5%  $N_2O$ , 0,5%  $CO$ , 5%  $O_2$

Зіставлення даних по активності в реакціях прямого розкладу оксиду азоту (I), відновлення легкими вуглеводнями і монооксидом вуглецю, у т. ч. в надлишку кисню, з кислотними властивостями поверхні цеолітних каталізаторів показує наявність певної кореляції.

Найбільш активні каталізатори СКВ  $N_2O$  характеризуються сильнокислотними **B**-центрами. Fe-вмісний каталізатор на основі цеоліту Y, на поверхні якого виявлені тільки слабокислі **L**- і **B**-центри (з температурою десорбції аміаку 220 °C), виявив меншу активність у вивчених реакціях порівняно з каталізаторами на цеолітах інших структурних типів.

Очевидно, **B**-центри H-Y нездатні протонувати такі слабкі основи, як  $C_3-C_4$  алкани, застосовані нами як відновник  $N_2O$ . Цим можна пояснити значно меншу активність каталізатора на основі H-Y у СКВ  $N_2O$  пропан-бутановою сумішшю.

### Висновок

У результаті тестування цілого ряду каталізаторів показано, що Co-вмісні на основі  $ZrO_2$  та Fe-вмісні цеолітні (модерніт, пентасил) системи більш активні (90–96 % конверсія  $N_2O$  досягається при температурах 500–550 °C) і перспективні для розробки промислових каталізаторів прямого розкладу оксиду азоту (I).

Висока активність каталізатора 5 %  $CoO/ZrO_2$  може бути пов'язана з оптимальною дисперсністю нанесеного кобальту.

Найбільш активні каталізатори прямого розкладу закису азоту на цеолітній основі характеризуються наявністю на поверхні сильних кислотних центрів. У присутності відновника – легких алканів ( $C_3-C_4$ ) або монооксиду вуглецю температури елімінування оксиду азоту (I) на Fe-вмісних цеолітних каталізаторах знижуються на 70–150 °C. У надлишку кисню високі конверсії  $N_2O$  (90 – 94%) досягаються при більш низьких на 50 – 150 °C температурах при використанні вуглеводнів. Причому активність каталізаторів корелює з наявністю на їх поверхні сильних кислотних **B**-центрів.

### Література

1. *Environmental catalysis: trends and outlook* / G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner et. al. // *Catal. Today*. – 2002. – 75, N1, 4. – P. 3–5.
2. *Formation and control of  $N_2O$  in nitric acid production* / J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel et. al. // *Appl. Catal. B*. – 2003. – 44. – P. 117–151.
3. *Exframework FeZSM-5 for control of  $N_2O$  in tail-gases* / J. Perez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn et. al. // *Catal. Today*. – 2002. – 76. – P. 55 – 74.
4. *Перес-Рамірес Дж., Мул Г., Каптейн Ф., Муліїн Дж. А. Необычная роль NO в разложении  $N_2O$  на цеолите FeZSM-5* // *Кинетика и катализ*. – 2003. – 44, №5. – С. 700–708.
5. *Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide* // *Appl. Catal. B*. – 1996. – 9, – P. 25 – 64.
6. *Szulejko J.E., McMahon T.B. Progress toward an absolute gas-phase proton affinity scale* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – 115, N 17. – P. 7839–7848.
7. *Марголис Л.Я., Корчак В.Н. Взаимодействие углеводородов с каталізаторами парциального окисления*. // *Успехи химии*. – 1998. – 67, №12. – С. 1175–1185.

8. Миронюк Т.В., Стружко В.Л., Орлик С.Н. Каталитические свойства оксидных систем на основе  $ZrO_2$  в реакции восстановления оксидов азота углеводородами // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – 36, №5. – С. 307–312.
9. Орлик С.Н., Стружко В.Л., Миронюк Т.В., Тельбиз Г.М. Влияние кислотности поверхности на активность промотированных родием цирконийоксидных катализаторов в реакции восстановления  $NO$  углеводородами // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – 37, № 5. – С. 306–309.
10. Миронюк Т.В., Стружко В.Л., Орлик С.Н. Влияние природы носителя в кобальтсодержащих оксидных системах на процесс селективного восстановления  $NO$  метаном // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – 37, № 4. – С. 256–260.
11. Орлик С.Н., Остапюк В.А., Пидручна Т.М., Стружко В.Л. Прямое разложение оксида азота (I) на железосодержащих цеолитных, цирконийоксидных и смешанных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – 40, № 3. – С. 172–175.
12. *Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> reduction catalyst* / J.Y. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler et. al. // *J. Catal.* – 1997. – 172, N 1. – P. 178–186.
13. *IR spectroscopic study of NO<sub>x</sub> adsorption and NO<sub>x</sub>-O<sub>2</sub> coadsorption on Co<sup>2+</sup>/SiO<sub>2</sub> catalysts* / B. Djonev, B. Tsyntsarski, D. Klissurski et.al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – 93, N 22. – P. 4055–4063.
14. *Burch R., Breen J. P., Meunier F. C. A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts* // *Appl. Catal. B.* – 2002. – 39. – P. 283–303.
15. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наук. думка, 1977. – 359 с.
16. Экспериментальное доказательство участия  $\alpha$ -формы кислорода в реакции окисления бензола в фенол на цеолите Fe-ZSM-5 / А.С. Харитонов, Т.Н. Александрова, Г.И. Панов и др. // *Кинетика и катализ.* – 1994. – 35, №2. – С. 296–298.
17. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия алканов с Бренстедовскими кислотными центрами H-форм цеолитов // *Кинетика и катализ.* – 2002. – 43, №3. – С. 445–452.
18. Дж. Рабо. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – 422 с.
19. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
20. Орлик С.Н., Пидручна Т.М. Восстановление оксида азота (I) монооксидом углерода и алканами  $C_3$ – $C_4$  на Fe-содержащих цеолитных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – 41. – № 1. – С. 35–39.

Стаття надійшла до редакції 03.03.05.

С.Н. Орлик, Т.М. Бойчук

Превращение оксида азота (I) на цеолитных и цирконийоксидных катализаторах

В результате тестирования ряда катализаторов на основе металлосодержащих цеолитов различных структурных типов (Y, M, пентасил), Me/цеолита, диоксида циркония Me/ $ZrO_2$  и бинарного носителя (цеолит +  $ZrO_2$ , Me = Ce, Co, Fe, Cr) в реакции прямого разложения оксида азота (I) показано, что наиболее активные Fe-содержащие цеолитные системы характеризуются наличием на поверхности сильных кислотных центров, активность Co-содержащих цирконийоксидных катализаторов зависит от количества введенного кобальта. В присутствии восстановителя – легких алканов ( $C_3$ – $C_4$ ) или монооксида углерода температуры превращения оксида азота (I) на Fe-содержащих цеолитных катализаторах снижаются на 70–150 °С. В избытке кислорода высокие конверсии  $N_2O$  (90–94 %) достигаются при более низких на 50–150 °С температурах при использовании углеводородов, причем активность катализаторов коррелирует с наличием на их поверхности сильных кислотных B-центров.

S. N. Orlik, T. M. Boichuk

Elimination of Nitrogen (I) Oxide on Zeolite and Zirconium Oxide Catalysts

In results of testing a series of the metal-containing zeolite catalysts based on different structure types zeolites (Y, M, pentasil), Me/zeolite, zirconia and (zeolite+ $ZrO_2$ , Me = Ce, Co, Fe, Cr) in the reaction of nitrogen (I) oxide decomposition was found that the most active Fe-containing catalysts over the zeolitic base are characterized by the presence of strongly acidic sites on their surface, activity of Co-containing catalysts depends on quantity of a gated in cobalt. The temperature of nitrogen (I) oxide elimination reaction on Fe zeolite catalysts was found to decrease by 70–150°C in the presence of a reductant – light alkanes ( $C_3$ – $C_4$ ) or carbon monoxide. Upon oxygen excess,  $N_2O$  conversion high degrees (90–94%) were attained at lower by 50–150°C temperatures if hydrocarbons used and the catalysts' activity being in correlation with the presence of strong acidic B-sites on their surface.